

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001017

International filing date: 26 January 2005 (26.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-018518  
Filing date: 27 January 2004 (27.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.1.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月27日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-018518  
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP2004-018518]

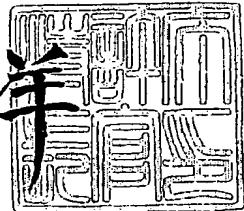
出願人 三菱樹脂株式会社  
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

2005年 3月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** J15470A1  
**【提出日】** 平成16年 1月27日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** B32B 9/00  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内  
 【氏名】 蜂須賀 亨  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内  
 【氏名】 吉田 重信  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内  
 【氏名】 大川原 千春  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所  
 つくばセンター内  
 【氏名】 小林 慶規  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所  
 つくばセンター内  
 【氏名】 伊藤 賢志  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所  
 つくばセンター内  
 【氏名】 富樫 寿  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所  
 つくばセンター内  
 【氏名】 平田 浩一  
**【特許出願人】**  
 【持分】 80/100  
 【識別番号】 000006172  
 【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社  
**【特許出願人】**  
 【持分】 20/100  
 【識別番号】 301021533  
 【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100064908  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 志賀 正武  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100108578  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 高橋 詔男  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100089037  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】  
【識別番号】 100101465  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 青山 正和  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100094400  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鈴木 三義  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100107836  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西 和哉  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100108453  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 村山 靖彦  
【持分の割合】 80/100  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 008707  
【納付金額】 16,800円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0304588

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化珪素膜からなる無機薄膜とを有するガスバリア性フィルムであって、電子スピン共鳴法（ESR法）測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度が $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$  spins/cm<sup>3</sup>であることを特徴とするガスバリア性フィルム。

**【請求項 2】**

基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化珪素及び他の金属成分を含む無機薄膜とを有するガスバリア性フィルムであって、ESR法測定によって観測される前記無機薄膜中の酸化珪素のPbセンターのラジカル濃度が $3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{17}$  spins/molであることを特徴とするガスバリア性フィルム。

**【請求項 3】**

基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化珪素を含む無機薄膜とを有するガスバリア性フィルムであって、ESR法測定によって観測される前記無機薄膜のPbセンターラジカル密度（S1）に対する、ガスバリア性フィルムを120℃、24時間加熱した後に測定したPbセンターのラジカル密度（S2）の比（S2/S1）が0.5以上であることを特徴とするガスバリア性フィルム。

**【請求項 4】**

無機薄膜の厚さが0.5～40nmである請求項1～3のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 5】**

基材がポリエステル、ポリアミド、ポリオレフイン、生分解性樹脂から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 6】**

基材と無機薄膜の間に、アンカーコート層を設けてなる請求項1～5のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 7】**

アンカーコート層が、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂の群から選択される1種以上の樹脂にて形成される請求項6記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 8】**

少なくとも1層の無機薄膜面上にトップコート層を設けてなる請求項1～7のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 9】**

トップコート層が、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂、ビニルアルコール系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂から選択される1種以上の樹脂からなる、又はシリカゾル、アルミナゾル、粒子状無機フィラー及び層状無機フィラーから選ばれる1種以上の無機粒子を前記1種以上の樹脂に混合又は該無機粒子存在下で前記樹脂の原料を重合させて形成される無機粒子入り樹脂からなる層である請求項8記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 10】**

40℃、90%RHの条件でJIS K 7129B法により3時間後に測定した水蒸気透過度の値（P1）に対する48時間後に測定した水蒸気透過度の値（P2）の比（P2/P1）が0.5以上である請求項1～9のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 11】**

請求項1～7のいずれかに記載のガスバリア性フィルムの前記無機薄膜面上に印刷層を形成し、当該印刷層の表面にヒートシール層を積層してなるガスバリア性積層体。

**【請求項 12】**

請求項8または9記載のガスバリア性フィルムの前記トップコート面上に印刷層を形成し、当該印刷層の表面にヒートシール層を積層してなるガスバリア性積層体。

## 【請求項13】

印刷層とヒートシール層との間に紙及び／又はプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層してなる請求項11又は12記載のガスバリア性積層体。

## 【請求項14】

40℃、90%RHの条件でJIS K 7129B法により3時間後に測定した水蒸気透過度の値(P1)に対する48時間後に測定した水蒸気透過度の値(P2)の比(P2/P1)が0.5以上である請求項11～13のいずれか1項に記載のガスバリア性積層体。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ガスバリア性フィルム及びガスバリア性積層体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガスバリア性フィルム及びガスバリア性積層体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、プラスチックフィルムを基材とし、その表面に蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法により、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素等の無機薄膜を形成したガスバリア性フィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するため包装用途に広く利用されている。これらのガスバリア性フィルムは、包装用途以外にも、近年、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、EL用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートの一部などの新しい用途にも注目されている。また、かかるガスバリア性フィルムは一般に無機薄膜の濡れ性が良好なため、印刷性が良く印刷包材として広く使用されている。

## 【0003】

一方、かかるガスバリア性蒸着プラスチックフィルムに関し、ガスバリア性の低下防止を目的とした種々の改良検討がなされており、蒸着フィルムに水吸湿処理を行い、加熱処理を行うことにより、透明性を維持しつつ、ガスバリア性を改良する方法（例えば、特許文献1参照。）、各種ポリウレタン、各種ポリエステル、又は、ポリウレタンとポリエステルの混合物からなる塗布層を蒸着面に設ける方法（例えば、特許文献2参照。）が知られている。また、蒸着面上に水溶性高分子と金属アルコキシドの混合物、塩化ビニリデン系共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体（以下「EVOH」という。）などのガスバリア性樹脂をコーティングしたガスバリア性積層フィルムが知られている（例えば、特許文献3、4参照。）。

## 【0004】

また、酸化珪素中の常磁性欠陥については電子スピン共鳴法（ESR法）測定により、SiとSiO<sub>2</sub>界面の欠陥によるPbセンター（g値2.003）や、SiO<sub>2</sub>内の酸素空位に起因する欠陥によるE'センター（g値2.001）が知られ（応用物理70, 852(2001)）、CVD法による酸化珪素の薄膜形成としてESR法によって観測されるE'センターのラジカル密度を規定したガスバリア性フィルムが提案されている（例えば、特許文献5参照。）。

【特許文献1】特開平2-299826号公報

【特許文献2】特開平2-50837号公報

【特許文献3】特開平8-267637号公報

【特許文献4】特開平7-80986号公報

【特許文献5】特開2002-192646号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、特許文献1～4に記載した無機薄膜層を形成したフィルムのガスバリア性は依然、充分高いとはいえず、より高度のガスバリア性を有するフィルムが求められていた。

また、特許文献5に記載の酸化珪素薄膜形成ガスバリア性フィルムではE'センターのラジカル密度を規定しているが、しかしながら、蒸着法により形成した酸化珪素はPbセンターを中心とした構造が主成分であり、E'センターにて構造を特定することは困難で、E'センターのラジカル密度では高いガスバリア性を得るための構造規定とはし難いことが見出された。

本発明はかかる事情に着目してなされたものであり、その目的は、無機薄膜のガスバリ

ア性を向上させたガスバリア性フィルム及び該ガスバリア性フィルムを用いた積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記状況に鑑み、本発明者らは、上記目的を解決するために鋭意検討を行った結果、無機薄膜を設けてなるガスバリア性フィルムを特定条件で蒸着または後処理するにあたって、酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度を適性な範囲にすることによりガスバリア性を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明のガスバリア性フィルムは、基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化珪素からなる無機薄膜とを有するガスバリア性フィルムであって、ESR法測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度が $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$  spins/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする。

【0008】

また、本発明のガスバリア性フィルムは、基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化珪素及び他の金属成分を含む無機薄膜とを有するガスバリア性フィルムであって、ESR法測定によって観測される前記無機薄膜中の酸化珪素のPbセンターのラジカル濃度が $3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{17}$  spins/mol以下であることを特徴とする。

【0009】

また、本発明のガスバリア性フィルムは、基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化珪素を含む無機薄膜を有するガスバリア性フィルムであって、ESR法測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンタースピン密度(S1)に対する、ガスバリア性フィルムを120℃、24時間加熱した後に測定したPbセンタースピン密度(S2)の比(S2/S1)が0.5以上であることを特徴とする。

【0010】

また、本発明のガスバリア性積層体は、前記ガスバリア性フィルムの前記無機薄膜面上に印刷層を形成し、当該印刷層の表面にヒートシール層を積層してなることを特徴とする。

【0011】

また、本発明のガスバリア性積層体は、前記無機薄膜面上にトップコート層を設けてなる前記ガスバリア性フィルムのトップコート層面上に印刷層を形成し、当該印刷層の表面にヒートシール層を積層してなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明のガスバリア性フィルム及びその積層体は、従来技術に比べ、工程及びコスト増も最小限に抑えつつも高いガスバリア性能を示し、且つ製造直後から十分なガスバリア性能を発揮することから、近年の包装フィルムへの要求特性を満足させるものとして、価値が大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明で用いる基材としてはプラスチック製基材が好ましく用いられ、このプラスチック製基材としては、通常の包装材料となりうる樹脂を原料とするものであれば特に制限はない。このような樹脂の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体などのポリオレフィン、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド；エチレン-酢酸ビニル共重合体部分加水分解物(EVOH)、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート(PC)、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、フッ素樹脂、アクリレート樹脂、及びポリ乳酸、コハク酸、澱粉等の生分解性樹脂などを原料とした基材が挙げられる。これら

の中では、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、生分解樹脂が好ましい。

【0014】

本発明の基材は、上記の樹脂を原料として用いてなるものが好ましく、未延伸の基材でもよいし延伸した基材でもよい。また、他のプラスチック基材と積層されていてもよい。この基材は薄膜形成生産性の点でフィルム化した基材が好ましく、従来公知の一般的な方法により製造することができる。

例えば、原料樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイやTダイにより押し出して、急冷することにより実質的に無定型で配向していない未延伸フィルムを製造することができる。この未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの従来公知の一般的な方法により、フィルムの流れ（縦軸）方向又はフィルムの流れ方向とそれに直角な（横軸）方向に延伸することにより、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムを製造することができる。フィルムの厚さは、本発明の積層構造体の基材としての機械強度、可撓性、透明性等、用途に応じ、通常5～500μm、好ましくは10～200μmの範囲に選択される。また、フィルムの幅や長さは特に制限はなく、適宜用途に応じて選択することができる。

【0015】

なお、基材と、無機薄膜との密着性向上のため、基材と無機薄膜の間に、アンカーコート層を設けておくことが好ましい。アンカーコート層の形成法としては、基材の表面にアンカーコート剤を塗布する方法を採用でき、形成されたアンカーコート層の上に無機薄膜を形成すればよい。

アンカーコート剤としては、溶剤溶解性又は水溶性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネット等を単独、あるいは2種以上併せて使用することができる。

アンカーコート層の厚さは通常0.005～5μm、好ましくは0.01～1μmである。5μmを超える膜厚では、滑り性が悪くなったり、アンカーコート層自体の内部応力により例えばフィルム状やシート状の基材から剥離しやすくなったりする場合がある。一方、0.005μmに満たない膜厚では、均一な膜厚とならない可能性がある。

また、フィルムへのアンカーコート剤の塗布性、接着性を改良するため、塗布前に基材表面に化学処理、放電処理などを施してもよい。

【0016】

基材の上に形成する無機薄膜を構成する無機物としては、真空蒸着法による形成が容易であること、高いガスバリア性が安定に維持できる点で酸化珪素が最も好ましい。無機薄膜には酸化珪素以外に他の金属成分（金属化合物を含む。以下同様）を含有させることも可能である。そのような金属成分としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、カリウム、リチウム、カルシウム、ナトリウム、チタン、鉛、スズ等の金属及びそれらの酸化物、炭化物、窒化物等が挙げられる。

【0017】

無機薄膜の厚さは、一般に0.1～500nmであるが、好ましくは0.5～40nmである。あまり薄いと十分なガスバリア性が得られにくく、また、逆に厚すぎても蒸着膜に亀裂や剥離が発生しやすくなったり、透明性が悪くなったりする。

【0018】

本発明における第1の発明のガスバリア性フィルムにおいては、無機物として酸化珪素を用い、ESR法測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度が $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$ spins/cm<sup>3</sup>であることが必要であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{18}$ spins/cm<sup>3</sup>である。

Pbセンターのラジカル密度はESR法による比較定量法により算出できる。

Pbセンターのラジカル密度を上記の範囲の密度とすることによりガスバリア性は良好となる。

## 【0019】

無機薄膜のPbセンターのラジカル密度は蒸着時に酸素等のガスを導入しながら無機薄膜の付着量をコントロールすることにより制御することができる。また、蒸着時に電子線やイオンビームを蒸発材料に照射することによっても制御できる。

蒸着装置によりガスバリア良好となる適性条件は異なるため、蒸着条件を変化させてPbセンターのラジカル密度を測定することにより成膜条件を最適化することが可能である。

また、Pbセンターのラジカル濃度は、無機薄膜形成後に、加熱処理、熱水処理、電子線処理、紫外線処理、ラジカルトラップ剤コート処理によりラジカルを減少させガスバリア性を向上させることができる。

特に、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、磷酸等の酸性溶液を塗布することが好ましい。酸性溶液はpHが2～6.5であることが好ましく、3～6の範囲が特に好ましい。pHが2より小さく無機薄膜へのダメージによりバリア性が低下し、pHが6.5より大きいとラジカルを減少させる効果が少ない。

## 【0020】

本発明の第2の発明においては、無機薄膜に酸化珪素と酸化珪素以外の金属成分とからなるものを用い、無機薄膜中の酸化珪素のPbセンターのラジカル濃度が $3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{17}$  spins/molである必要があり、好ましくは、 $3 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{17}$  spins/molである。

無機薄膜が酸化珪素以外の金属成分を含む場合は酸化珪素のPbセンターのラジカル濃度をこの範囲にすると、ガスバリア性は良好となる。

酸化珪素のPbセンターのラジカル密度は前記ESR法による比較定量法により算出するが、無機薄膜に珪素以外の元素が混在するときは、X線光電子分光装置を使用して無機薄膜の元素比率を求め、薄膜を剥離させ密度勾配管法などにより求めた比重と薄膜の厚さから珪素1mol当たりのPbセンターのラジカル濃度を算出することができる。

## 【0021】

また、本発明の第3の発明においては、ESR法測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度(S1)に対する、ガスバリア性フィルムを120℃、24時間加熱した後に測定したPbセンターのラジカル密度(S2)の比(S2/S1)が0.5以上である必要がある。S2/S1が0.5以上である無機薄膜は、経時によるガスバリア性の変化が少なくガスバリア性も良好である。

S2/S1を0.5以上とするには、上述したように、ラジカル密度を制御することにより調整できる。

## 【0022】

原因は定かではないが、Pbセンターのラジカル密度が上がるということは原子間の結合が少なくなるということであり、上記数値を超えると薄膜中に欠陥が生じバリア性が低下するものと推定する。

## 【0023】

上記第1～第3のいずれの発明においても、基材上に形成した無機薄膜の上には、保護及び接着性を向上させるため、トップコート層を形成することが好ましい。

このトップコート層としては、溶剤溶解性又は水溶性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂、ビニルアルコール樹脂、EVOH樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネート等を単独あるいは2種以上からなる層を例示できる。また、トップコート層としては、バリア性、摩耗性、滑り性向上のためシリカゾル、アルミナゾル、粒子状無機フィラー及び層状無機フィラーから選ばれる1種以上の無機粒子を前記1種以上の樹脂に混合してなる層、又は該無機粒子存在下で前記樹脂の原料を重合させて形成される無機粒子入り樹脂からなるトップコート剤として用いることが出来る。これらの中では、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂から選択される1種以上の樹脂からなるトップコート層、これらの樹脂にシリカゾル、ア

ルミナゾル、粒子状無機フィラー及び層状無機フィラーから選ばれる1種以上を添加、あるいはこれらの1粒子の存在下で上記樹脂を重合あるいは縮合により形成して得た上記樹脂からなるトップコート層が好ましい。

ここで、樹脂の原料とは、樹脂が重合により得られるものの場合はこの樹脂を構成する単量体を意味し、縮合により得られるものの場合はジオール、ジアミン、ジカルボン酸等の縮合原料を意味する。

#### 【0024】

以上のような本発明のガスバリア性フィルムは無機薄膜層表面あるいはトップコート層表面に印刷を行ってもよい。

印刷層としては、水性、溶媒系の樹脂含有インクが使用される。インクに含有させる樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂、及びこれらの混合物を用いることができる。

また、これらの樹脂には、無機薄膜との密着を向上させるためシランカップリング剤を0.01～5質量%添加することもできる。更に、インク中には、公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、消泡剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤等を添加することができる。

印刷方法はオフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等の周知の印刷方法を用いることができる。

印刷されたインクに含まれる溶媒の乾燥には熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥等を使用できる。

#### 【0025】

本発明のガスバリア性フィルムは、40℃、90%RHの条件でJIS K 7129B法により3時間後に測定した水蒸気透過度の値(P1)に対する48時間後に測定した水蒸気透過度の値(P2)の比(P2/P1)が0.5以上であることが好ましい。これは蒸着条件等の成膜状態を制御することによりなし得る。

#### 【0026】

以上のような本発明のガスバリア性フィルムは、ガスバリア性フィルムの水蒸気透過度が通常、3g/m<sup>2</sup>/day以下であり、好ましくは2g/m<sup>2</sup>/day以下、より好ましくは1.2g/m<sup>2</sup>/day以下である。下限は通常0.0001g/m<sup>2</sup>/day以上の範囲のものである。

#### 【0027】

上記ガスバリア性フィルムに、これ以外の構成層を積層した各種ガスバリア性積層体が用途に応じて好ましく用いられる。このようなガスバリア性積層体につき、以下に説明する。

本発明のガスバリア性積層体として、前記ガスバリア性フィルムの無機薄膜面上、トップコート層表面或いは印刷層表面にヒートシールが可能な樹脂フィルムからなるヒートシール層を積層したものを好ましく例示できる。このガスバリア性積層体は容易にヒートシール可能となる。

ヒートシールが可能な樹脂としてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、EVOH樹脂、アイオノマー樹脂、EAA(エチレンーアクリル酸)樹脂、EMAA(エチレンーメタクリル酸)樹脂、EMA(エチレンーメチルアクリレート)樹脂、EMMA(エチレンーメチルメタクリレート)樹脂、EEA(エチレンーエチルアクリレート)樹脂等公知の樹脂が挙げられる。

#### 【0028】

また、本発明のガスバリア性積層体として、印刷層とヒートシール層との間に、紙及び/又はプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層してなる積層体を挙げることができる。

積層体に用いる紙としては特に限定されるものではなく、上質紙、アート紙、コート紙等を例示できる。

積層するプラスチックフィルムの厚さは、積層体としての機械強度、可撓性、透明性等

、用途に応じ、通常5~500μm、好ましくは10~200μmの範囲に選択される。また、フィルムの幅や長さは特に制限はなく、適宜選択することができる。

プラスチックフィルムの種類は特に限定されるものではないが、ヒートシールが可能なフィルムとしてポリオレフィン系フィルムが好ましい。また、機械的強度の優れたフィルムとして、二軸延伸ポリエステルフィルム、二軸延伸ナイロンフィルムが特に好ましい。

また、無機薄膜層は基材とプラスチックフィルムの間に位置すればよく、プラスチックフィルムを2枚以上積層する場合は、プラスチックフィルム間にも無機薄膜層を設けてもよく、無機薄膜の層数が1層に制限されるものではない。

#### 【0029】

積層方法はドライラミネート法や押出ラミネート法を使用することができる。この場合、接着剤を使用してもよく、接着剤としては、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系等の接着剤が好ましく使用される。

#### 【0030】

遮光性や紫外線遮断性を付与するために印刷や紫外線吸収剤を含む層を積層体の表面、及び／又は層間に形成してもよい。

また、本発明の積層体を包装や袋として用いる場合、内容物の酸素劣化をさらに防止するため鉄粉等の酸素吸収剤を含む層を積層体の表面、及び層間に形成してもよい。酸素吸収剤を含む層は無機化合物層と内容物の接する面の間に位置することが好ましい。

#### 【0031】

本発明のガスバリア性積層体は、40℃、90%RHの条件でJIS K 7129B法により3時間後に測定した水蒸気透過度の値(P1)に対する48時間後に測定した水蒸気透過度の値(P2)の比(P2/P1)が0.5以上であることが好ましい。これは蒸着条件等の成膜状態の制御及びヒートシール層の選択、印刷層とヒートシール層との間に積層する紙、プラスチックフィルムの選択等によりなし得る。

#### 【実施例】

##### 【0032】

以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### 【0033】

###### <水蒸気透過度>

水蒸気透過度は、JIS K 7129Bの諸条件に準じ、次の手法で評価した。

すなわち、モダンコントロール(株)、W-1の装置により10cm×10cm角の該ガスバリア性積層フィルムを温度40℃相対湿度90%の条件にて乾燥空気を10%RH以下としてから3時間測定を行った後、乾燥空気による試験装置のゼロレベル測定を行った。また、48時間測定を行った後、乾燥空気による試験装置のゼロレベル測定を行った。

##### 【0034】

###### <ESR法測定>

各実施例、比較例で無機薄膜を形成したガスバリア性フィルムを3cm×30cmに切り取って筒状に測定管に挿入し、日本電子(株)製ESR JES-F A 300によりPbセンターのラジカルの吸収スペクトルを測定し、日本電子(株)製のスピinnラベル剤、TEMPOLにより測定された吸収スペクトルとの換算により無機薄膜担体あたりのラジカル密度を定量した。

##### 【0035】

###### <ラジカル濃度の算出>

無機薄膜が酸化珪素と酸化珪素以外の金属成分とからなる場合、無機薄膜中の珪素量はX線光電子分光装置((株)島津製作所製、ESCA 850型)を使用し無機薄膜の元素組成比率を求め、薄膜を剥離させて密度勾配管法により求めた比重と電子線顕微鏡により求めた厚さから、無機薄膜中の珪素量を求めた。無機薄膜中の珪素量と、ESR法測定により求めたラジカル密度より、珪素1mol当たりのPbセンターのラジカル濃度spি

ns/molを算出した。

【0036】

(実施例1)

ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下PETと略す。三菱化学（株）製、商品名ノバペックス）を通常の方法で溶融押し出ししてシートを形成し、延伸温度95℃、延伸比3.3で長手方向に延伸した後、延伸温度110℃、延伸比3.3で横方向に延伸することにより、厚さ12μmの二軸延伸PETフィルムを得た。そのフィルムの片側表面に、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業（株）製、商品名コロネットL）と飽和ポリエステル（東洋紡績（株）製、商品名バイロン300）とを質量比1:1で配合した混合物を塗布乾燥して厚さ0.1μmのアンカーコート層を形成した。

真空蒸着装置を使用して酸素ガスを導入し、 $1.3 \times 10^{-2}$  Paの真空下でSiOを高周波加熱方式で蒸発させ、アンカーコート層上に厚さ約30nmの薄膜を形成した無機薄膜を有するプラスチックフィルムを得た。

この無機薄膜フィルムの薄膜面上に、 $1 \times 10^{-3}$  mol/Lの希塩酸をバーコーターで塗布し、80℃3分間送風乾燥させ、ガスバリア性フィルムを得た。

該ガスバリア性フィルムの水蒸気透過度、g値2.003のPbセンターラジカル密度を測定した。また、該ガスバリア性フィルムをオープンで120℃、24時間加熱した後、Pbセンターラジカル密度を測定した。測定結果を表1に示す。

【0037】

(実施例2)

蒸着時の圧力を $5.3 \times 10^{-2}$  Paの真空下とした以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

【0038】

(実施例3)

希塩酸の濃度を $1 \times 10^{-5}$  mol/Lとした以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

【0039】

(実施例4)

希塩酸の代わりに同濃度の希硫酸を用いた以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

【0040】

(実施例5)

蒸着材料のSiOにアルミを10%と混合したこと以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

【0041】

(実施例6)

蒸着時の導入ガスを一酸化炭素とし、希塩酸のコートを行わなかった以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

【0042】

(実施例7)

蒸着時の圧力を $6.7 \times 10^{-3}$  Paの真空下とし、希塩酸の塗布に代えて150℃、1時間の加熱処理を行った以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

【0043】

(比較例1)

希塩酸のコートを行わなかった以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

【0044】

(比較例2)

実施例1で希塩酸の濃度を $1 \times 10^{-7}$  mol/Lとした以外は実施例1と同様にして

ガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

【0045】

(比較例3)

蒸着時の圧力を  $6.3 \times 10^{-2}$  Pa の真空下とした以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

		Pbセンター ラジカル密度 spins/cm <sup>3</sup>	Pbセンター ラジカル濃度 spins/mol	S2/S1	水蒸気 透過度 g/m <sup>2</sup> /day	P2/P1
実 施 例	1	$5 \times 10^{16}$	$2 \times 10^{17}$	0.7	0.5	0.9
	2	$1 \times 10^{17}$	$4 \times 10^{15}$	0.8	1.0	0.8
	3	$8 \times 10^{18}$	$3 \times 10^{17}$	0.5	0.7	0.6
	4	$5 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{17}$	0.7	0.6	0.9
	5	$4 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{17}$	0.7	0.5	0.9
	6	$6 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{17}$	0.6	1.1	0.7
	7	$3 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{17}$	1.0	0.3	1.0
比 較 例	1	$1 \times 10^{20}$	$3 \times 10^{18}$	0.1	5.4	0.2
	2	$5 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{18}$	0.2	3.5	0.4
	3	$8 \times 10^{15}$	$2 \times 10^{14}$	0.4	15.3	0.3

表1において、S2/S1は、ESR法測定によって観測される酸化珪素膜のPbセンターラジカル密度(S1)に対する、ガスバリア性フィルムを120℃、24時間加熱した後に測定したPbセンターのラジカル密度(S2)の比を表す。P2/P1は、40℃、90%RHの条件でJIS K 7129B法により3時間測定した水蒸気透過度の値(P1)に対する48時間測定した水蒸気透過度の値(P2)の比を表す。

【0047】

表1から、Pbセンターのラジカル密度が  $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$  spins/cm<sup>3</sup> からはがれでいる酸化珪素薄膜を有する比較例1～3のガスバリア性フィルムは水蒸気透過度が高く、かつ、P2/P1の値が0.2～0.4と低いのに対して、Pbセンターのラジカル密度が  $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$  spins/cm<sup>3</sup> の実施例1～4、6、7、無機薄膜のPbセンターのラジカル濃度が  $3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{17}$  spins/molである実施例5のガスバリア性フィルムは水蒸気透過度が低く、P2/P1の値も高いことから、ガスバリア性に優れ、ガスバリア性の耐久性にも優れることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0048】

本発明のガスバリア性フィルム及び積層体は水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装用途、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、EL用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートの一部などの用途に適している。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 無機薄膜のガスバリア性を向上させたガスバリア性フィルム及び該ガスバリア性フィルムを用いた積層体を提供する。

【解決手段】 基材の両面または片面に形成された酸化珪素膜を有するガスバリア性フィルムであって、電子スピン共鳴法（E S R法）測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度が $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$  spins/cm<sup>3</sup>であるガスバリア性フィルム、及び、基材の両面または片面に形成された酸化珪素及び他の金属成分を含む無機薄膜を有するガスバリア性フィルムであって、E S R法測定によって観測される前記無機薄膜中の酸化珪素のPbセンターのラジカル濃度が $3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{17}$  spins/molであるガスバリア性フィルム、及び前記ガスバリア性フィルムに、紙及び／又はプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層した積層体。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-018518
受付番号	50400132407
書類名	特許願
担当官	西村 明夫 2206
作成日	平成16年 3月26日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000006172
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
【氏名又は名称】	三菱樹脂株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】	301021533
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関1-3-1
【氏名又は名称】	独立行政法人産業技術総合研究所

## 【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094400  
【住所又は居所】 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特  
許事務所  
【氏名又は名称】 鈴木 三義  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100107836  
【住所又は居所】 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特  
許事務所  
【氏名又は名称】 西 和哉  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100108453  
【住所又は居所】 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特  
許事務所  
【氏名又は名称】 村山 靖彦

特願 2004-018518

出願人履歴情報

識別番号 [000006172]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏名 三菱樹脂株式会社

特願 2004-018518

出願人履歴情報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関 1-3-1  
氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所